

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008294242

WPI Acc No: 1990-181243/ 199024

XRAM Acc No: C90-078684

XRPX Acc No: N90-140833

**Toner contg. semi-crystalline polyolefin resin mixt. - used to provide  
developing agent for forming photographic image, for copying appts., etc.**

Patent Assignee: XEROX CORP (XERO )

Number of Countries: 002 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2079860	A	19900320	JP 89204555	A	19890807	199024 B
US 4990424	A	19910205	US 88231428	A	19880812	199108
JP 2866111	B2	19990308	JP 89204555	A	19890807	199915

Priority Applications (No Type Date): US 88231428 A 19880812

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 2079860	A		12		
------------	---	--	----	--	--

US 4990424	A		12		
------------	---	--	----	--	--

JP 2866111	B2	9	G03G-009/087	Previous Publ. patent JP 2079860	
------------	----	---	--------------	----------------------------------	--

Abstract (Basic): JP 2079860 A

Toner compsn. contains mixture of resin particles of styrene polymer or polyester and semicrystalline polyolefin having m. pt. of about 50-100, pref., about 60-80 deg.C and its copolymer and pigment particles.

USE/ADVANTAGE - The toner compsn. is used with carrier particles to provide a developing agent compsn. which is useful for forming electrophotographic image, for copying equipment, etc. The resin particles are harmless and have nonblocking properties at below 50 deg.C, good processing properties with other toner compsn., fusion-fixing properties in a wide range of fixing temp., frictional charging properties, etc. The toner compsn. has a low fixing temp., e.g. 121.1-165-6 deg.C. (Provisional Basic previously advised in week 9017) (12pp Dwg.No.0/0)est

Abstract (Equivalent): US 4990424 A

Toner compsn. comprises a dispersion of pigment particles in a polymer blend produced from styrene (co)polymers or polyesters and one or more semicrystalline alk-1-ene homopolymers having a m.pt. pref. of 60-80 deg.C, mean Mn of about 17,500-1,500,000 and a dispersion ratio Mw/Mn of about 2-15. Pref. polyolefins are obtd. by homopolymerisation of 14-20C alkenes. USE - The prods. are improved toners for developing latent electrostatic images in photoelectrostatic copying systems, having lower heats of fusion, lower m.pt.s., cohesion at temps. above the m.pt. and enhanced triboelectric charging properties.

(12pp)

Title Terms: TONER; CONTAIN; SEMI; CRYSTAL; POLYOLEFIN; RESIN; MIXTURE;  
DEVELOP; AGENT; FORMING; PHOTOGRAPH; IMAGE; COPY; APPARATUS

Derwent Class: A13; A17; A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/087

International Patent Class (Additional): C08L-023/02; C08L-025/04;

C08L-067/02; G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-C01; A04-G01E; A05-E01D; A07-A02; A07-A04D;

A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0231 0232 0233 2541 2553 2642 2656 2667 2675 2808 0304  
0305 1288

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 034 04- 041 046 055 056 323 393 506 511 525 575 577 578 597 604  
608 62- 658 659 688 725  
\*002\* 014 034 04- 041 046 143 323 393 506 511 525 575 577 578 597 604 608  
62- 658 659 688 725

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-79860

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月20日

G 03 G 9/087

7265-2H G 03 G 9/08 3 2 1 ※

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全12頁)

⑮ 発明の名称 半結晶質ポリオレフィン樹脂混合物を含むトナーおよび現像剤組成物

⑯ 特 願 平1-204555

⑰ 出 願 平1(1989)8月7日

優先権主張 ⑱ 1988年8月12日 ⑲ 米国(US) ⑳ 231428

⑳ 発 明 者 ジョン ジー ヴァン アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14568 ウォルワース  
デューセン オンタリオ センター ロード 3624

㉑ 発 明 者 テイモシー ジェイ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14586 ウェスト ヘ  
フラー ンリエッタ イースト リヴァー ロード 3629

㉒ 出 願 人 ゼロックス コーポレ アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14644 ロチエスター  
ーション ゼロックス スクエア (番地なし)

㉓ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外7名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 半結晶質ポリオレフィン樹脂混合物を含むトナーおよび現像剤組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) スチレンポリマーまたはポリエステルと、融点約50℃〜約100℃を有する半結晶質ポリオレフィンおよびそのコポリマーとを含有する樹脂粒子の混合物；および顔料粒子を含むトナー組成物。
- (2) 半結晶質ポリオレフィンの融点が約60℃〜約80℃である請求項(1)記載のトナー組成物。
- (3) ポリオレフィンが次式： $(C_{18}H_{34})_x$ 、 $(C_{18}H_{32})_x$ 、 $(C_{17}H_{30})_x$ 、 $(C_{16}H_{28})_x$ 、 $(C_{15}H_{26})_x$ 、および $(C_{14}H_{24})_x$ を有するポリオレフィンからなる群より選ばれ、各式中、xが約250〜約21,000の数である請求項(1)記載のトナー組成物。
- (4) 請求項(1)記載のトナー組成物およびキャリアー粒子を含む現像剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

本発明は一般にトナー組成物に関し、さらに詳細には、本発明は半結晶質ポリオレフィン樹脂とスチレン/タクリレート、スチレン/アクリレート、ポリエステルおよびスチレン/ブタジエンのような通常の公知ガラス質トナー樹脂との混合物を含むトナー組成物を含む現像剤組成物に関する。さらに詳細には、本発明の1つの実施態様においては、ポリオレフィン/トナー/高分子樹脂の混合物を含有するトナー組成物とキャリアー成分とを混合することによって調製した現像剤組成物が提供される。本発明の1つの特定の実施態様においては、前述のポリスチレンと半結晶質のポリオレフィン樹脂、 $\alpha$ -オレフィンポリマー、これらのコポリマーとの混合物を含み、これらの成分が無毒であり、50℃以下の温度で非ブロッキング性であり、例えば他の手段によるトナー組成物への噴霧性ないし加工性を有し、広い定着温度範囲において溶融定性であり、樹脂の融点以上では凝集性であり、

さらに摩擦電氣的に帯電性であるトナー組成物が提供される。さらにまた、本発明のトナー組成物は、ある場合には、低定着温度を有し、従って、定着中により低い定着エネルギーしか必要とせず、使用する定着装置系の寿命延長を可能にする。従って、本発明のトナーは、例えば、約121.1～約165.6℃（約250～約330°F）の温度（定着ロールセット温度）で定着できる。多くの現在商業的に入手できるトナーは約148.9～約162.8℃（約300～約325°F）の温度で定着する。さらに本発明に関して、DSCによりまた他の公知方法により測定したとき約50～約100℃好ましくは約60～約80℃の融点を有する半結晶質 $\alpha$ -オレフィンポリマーまたはコポリマーは、発明者Timothy J. Fuller, Thomas W. Smith, William M. Prest Jr., Robert A. Nelson, Kathleen M. McGrane, および Suresh K. Ahujaによる「トナー アンド ディベロップーコンポジションズ ウィズ セミクリスタリンポリオレフィン レジンス (Toner and Develop-

er Compositions With Semicrystalline Polyolefin Resins)」なる名称の米国特許第

号（まだ譲渡されず）に開示されており、該米国特許出願の記載はすべて参考として本明細書に引用する。また、本発明のトナーおよび現像剤組成物は電子写真像形成および複写装置とりわけ静電複写像形成方法において特に有用である。

#### 従来の技術

米国特許第 4,529,680号は主成分としてメチル-1-ペンテン類を含有する加圧定着用の磁性トナーを開示している。さらに詳細には、該米国特許には、その第2欄、66行からの記載において、メチル-1-ペンテンを本質的に含有するポリマーを主成分として含む磁性ポリマーが開示されており、このポリマーはホモポリマーまたは他の $\alpha$ -オレフィン成分とのコポリマーでありうることができる。また、第3欄、14行からの記載においては、ポリマーの固有粘度は特定の範囲にあること、およびポリマーの融点は150～240℃好ましくは180℃～230℃の範囲にあること

も示唆されている。特許性調査の結果として存在する他の背景的に興味のある特許には、米国特許第 3,720,617号、第 3,752,666号、第 3,788,994号、第 3,983,045号、第 4,051,077号、第 4,108,653号、第 4,258,116号および第 4,558,108号がある。

上述のトナー組成物および樹脂はその意図する目的には通するけれども、殆んどの場合において、新規な樹脂を含有するトナーおよび現像剤組成物が求められている。さらに詳しくは、ある場合においてトナーに使用される多くの現在入手できる樹脂よりも低エネルギーで定着できるトナーが求められている。また、低コストであり、無毒であり、50℃以下の温度で非ブロッキング性であり、噴霧性があり、広い定着範囲で熔融定着性でありさらに摩擦電氣的に帯電性であるトナー組成物用として使用できる樹脂が求められている。さらに、約148.9℃～約162.8℃（約300～約325°F）の定着温度を必要とする現在商業的に使用されているトナー組成物に比較し、低温度で即ち、

例えば、121.1℃（250°F）以下で定着でき、それによって低定着温度での使用を可能にし、定着中の低出力消費を与える低定着エネルギーを可能にし、かつ使用する定着装置特に定着ロールの使用寿命の延長を可能にするトナー組成物が求められている。別の要求は上述のトナー組成物とキャリアー粒子を含む現像剤組成物を提供することにある。また、添加剤例えば帯電促進成分を含有しそれによって正または負帯電トナー組成物を与えるトナーおよび現像剤組成物も求められている。さらにまた、電子写真像形成複写装置において実質的に背景付着物のない固形像領域の形成およびハーフトーン像の完全なグレースケール形成を可能にする半結晶質ポリオレフィンポリマーを含有するトナーおよび現像剤組成物が求められている。

また、半結晶質 $\alpha$ -オレフィンポリマー、そのコポリマーおよびこれらポリマーおよびコポリマーの混合物であって約50～約100℃好ましくは約60～約80℃の融点を有し、これらの樹脂

を含有するトナー組成物を電子写真像形成複写装置において使用できる現像剤に調製でき、かつ定着を、例えば、フラッシュ、照射、加熱炉および冷間圧着法により実施できるものが求められている。

#### (発明が解決しようとする課題)

本発明の目的は前述の利点の多くを有するトナーおよび現像剤組成物を提供することである。

本発明の別の目的は半結晶質ポリオレフィン樹脂を含有する樹脂ブレンドを含む正帯電トナーを含む現像剤組成物を提供することである。

また、本発明の別の目的はスチレンポリマーと半結晶質 $\alpha$ -オレフィンポリマーまたはコポリマー成分とを含有し、これら成分が約50～約100℃で好ましくは約60～約80℃の融点を有するトナー組成物を提供することである。

#### (課題を解決するための手段)

本発明の上記および他の目的はある種のポリオレフィン樹脂を含有するトナーおよび現像剤組成物を提供することによって達成される。さらに詳

細には、本発明の1つの実施態様においては、顔料粒子、および前述したようなスチレンポリマー、ポリエステル等と半結晶質樹脂ポリオレフィンポリマー、特に、半結晶質 $\alpha$ -オレフィンポリマー、コポリマーまたはこれらの混合物の混合物とを含むトナー組成物が提供される。これらのポリオレフィンはDSCで測定したとき約50～約100℃で好ましくは約60～約80℃の融点を有することが好ましい。

さらに詳細には、本発明のトナー組成物において使用する約50～約100℃で好ましくは約60～約80℃の融点を有する半結晶質ポリマーは $x$ が約250～約211,000の数である次の式において示され、その数平均分子量は、GPCにより測定したとき約17,500～約1,500,000であり、そして、 $M_w/M_n$ 分散性比は約2～約15である。

- I. ポリペンテン —  $(C_{10}H_{20})_x$
- II. ポリテトラデセン —  $(C_{14}H_{28})_x$
- III. ポリペンタデセン —  $(C_{15}H_{30})_x$
- IV. ポリヘキサデセン —  $(C_{16}H_{32})_x$
- V. ポリヘプタデセン —  $(C_{17}H_{34})_x$
- VI. ポリオクタデセン —  $(C_{18}H_{36})_x$
- VII. ポリノナデセン —  $(C_{19}H_{38})_x$
- VIII. ポリエイコセン —  $(C_{20}H_{40})_x$

特定の半結晶質ポリオレフィンポリマーの例には、ポリ-1-ペンテン、ポリ-1-テトラデセン、ポリ-1-ペンタデセン、ポリ-1-ヘキサデセン、ポリ-1-ヘプタデセン、ポリ-1-オクタデセン、ポリ-1-ノナデセン、ポリ-1-エイコセン、およびこれらの類似物等がある。他半結晶質ポリオレフィンも本発明の目的が達成されこれらのポリオレフィンが約50～約100℃で好ましくは約60～約80℃の融点を有する限り使用できる。

また、コポリマーも、これらコポリマーが上述

の、即ち、約50～約100℃で好ましくは約60～80℃の融点を有する限り、本発明の樹脂混合物において使用でき、これらのコポリマーは2種のモノマーから調製する。一般に、これらのコポリマーは約80～約99.5モル%の上述のポリペンテンモノマーと約0.5～15モル%の上述の式II～VIIのポリオレフィンポリマーを含有する。また、コポリマーは融点50～100℃を有するエチレン、プロピレンまたはブテン系コポリマーも特別に含み得る。これらのコポリマーは通常少いエネルギーしか消費しない、即ち、例えば、その定着熱は上記のポリマー類よりも小さく、高定着熱は約250ジュール/gであり；定着熱はトナー組成物を紙のような支持基体に効果的にかつ永久に定着させるのに必要な熱量である。さらに、これらのコポリマーは一般に約17,000～約150,000の数平均分子量を有し、また分散性 $M_w/M_n$ 比約2～約15を有する。半結晶質のポリオレフィンおよびそのコポリマー、並びにそれらの混合物は多く供給源から入手でき、これら化合物

の調製方法は多くの公知文献に開示されている；例えば、"U. Giannini, G. Bruckner, E. Pellino および A. Cassatta, ジャーナル オブ ポリマーサイエンス (Journal of Polymer Science), part C (22), pp. 157 ~ 175 (1968)", および "K. J. Clark, A. Turner Jones, および D. G. H. Sandiford, ケミストリー イン イングストリー (Chemistry in Industry), pp. 2010 ~ 2012 (1962)" を参照されたい；これら論文の各々の記載はすべて参考として本明細書に引用する。混合物においては、約 75 ~ 約 95 重量% のポリマーを使用し、約 5 ~ 約 30 重量% のコポリマーを使用し得るが、それ以外の混合物も本発明の目的が達成される限り使用できる。

本発明のトナー組成物中に存在する第 2 樹脂成分の例には、スチレンアクリレート、スチレンメタクリレート、スチレンブタジエン、プリオリイト (pliolite) およびポリエステル等がある (米国特許第 3,590,000 号、第 4,560,635 号、

ック、酸化鉄、マグネタイトおよびこれらの混合物をトナー粒子用の着色剤として使用できる。顔料は、好ましいのはカーボンブラックであるが、トナー組成物を高度に着色するのに十分な量で存在すべきである。即ち、顔料粒子はトナー組成物の総重量基準で約 2 ~ 約 20 重量% の量で存在するが、それより少量または多量の顔料も本発明の目的が達成される限り使用できる。

種々のマグネタイトも、多くの場合、マピコ (Mipico) ブラックとして商業的に入手できるものを包含する酸化鉄 ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の混合物を含むが、本発明のトナー組成物中に含有させ得る。これらの顔料粒子は種々の有効量で存在するが、一般には、トナー組成物中で約 10 ~ 約 30 重量% の量好ましくは約 16 ~ 約 19 重量% の量で存在する。こゝで明記しない他のマグネタイトも本発明の目的が達成される限り使用できる。

多くの種々の帯電促進添加剤も本発明のトナー組成物に含有させてこれら組成物上に例えば、約 10 ~ 約 35 マイクロクロン/g の正電荷を獲

第 4,558,108 号、第 4,469,770 号および第 4,298,672 号を参照されたい。これら米国特許の記載はすべて参考として本明細書に引用する)。一般に、約 50 ~ 約 75 重量% のこれらポリマーと約 25 ~ 約 50 重量% の半結晶質ポリオレフィンまたはそのコポリマーとが本発明のトナー組成物中に存在する。しかしながら、上記トナー樹脂半結晶質ポリオレフィンまたはそのコポリマーは、一般に、例えば、他の成分の量によりまた本発明の目的が達成される限り種々の有効量でトナー組成物中に存在する。一般的には、約 25 ~ 約 75 重量% 好ましくは 50 重量% の上記半結晶質樹脂が本発明の 1 つの実施態様において存在する。

上記混合物は、トナー組成物中に、例えば、すべての成分の総量が約 100% に等しいとした場合の他の成分の量により種々の有効量で存在する。一般的には、上記混合物は約 50 ~ 約 95 重量% 好ましくは約 65 ~ 約 90 重量% の量で存在する。

多くの周知の適当な顔料または染料、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、ランプブラ

得せしめるのに使用できる。帯電促進添加剤の例には、アルキルビリジニウムハライド特にセチルビリジニウムクロライド (米国特許第 4,298,672 号参照、その記載はすべて本明細書に参考として引用する)；有機硫酸塩またはスルホン酸塩化合物 (米国特許第 4,338,390 号参照、その記載はすべて参考として本明細書に引用する)；ジステアリルジメチルアンモニウムメチルサルフェート (米国特許第 4,560,635 号参照、その記載はすべて参考として本明細書に引用する)；および他の同様な公知の帯電促進添加剤がある。これらの添加剤は通常トナー中に約 0.1 ~ 約 1.5 重量% の量で含有させ、好ましいのは、これらの添加剤は約 0.2 ~ 約 5 重量% の量で存在する。

さらにまた、本発明のトナー組成物は、内部または外部成分として、エーロジル (Aerosil) を包含するコロイド状シリカ、ステアリン酸亜鉛のような脂肪酸の金属塩、金属塩 (米国特許第 3,590,000 号および第 3,900,588 号参照、これら米国特許の記載はすべて参考として本明細書に引

用する) ; およびワックス成分、特に、ポリエチレンおよびポリプロピレンのような約1,000 ~ 約15,000好ましくは約1,000 ~ 約6,000 の分子量を有するもののような他の添加剤も含有し得、これらの添加剤は一般に約0.1 ~ 約1重量%の量で存在する。

本発明のトナー組成物はトナー樹脂粒子と顔料粒子即ち着色剤とを熔融混合し次いで機械的に磨砕することを包含する多くの方法で調製できる。他の方法にはスプレー乾燥法、熔融分散法、分散重合法、押出法および懸濁重合法のような当該技術において周知の方法がある。1つの分散重合法においては、樹脂粒子の混合物と顔料粒子の溶液分散体を調整された条件下にスプレー乾燥させて所望の製品を得る。

本発明のトナー組成物の有する重要な特徴には約165.6℃(約330°F)以下の定着温度、および約121.1~約176.7℃(約250~約350°F)の定着温度範囲とがある。さらにまた、本発明のトナーは、例えば、いくつかの実施

態様において100万回の現像コピーを越える延長された回数の像形成サイクルに亘って約10~約35マイクロクーロン/gの安定な摩擦電気帯電値を有するものと考えられている。理論によって拘束する積りはないけれども、摩擦電気帯電値の緩慢な低下あるいは実質的に低下しない2つの重要な要因は使用するポリオレフィンの特異な物理的性質および使用するキャリア粒子の安定性にあるものと信じている。また、本発明のトナー組成物における少ないエネルギー消費もある場合に重要である、何故ならば、例えば、約148.9℃~約165.6℃(約300~約330°F)で定着するスチレンブタジエンを含有するトナーを包含する他の通常のトナーと比較し、本発明のトナーはより低温で、即ち、約121.1℃(約250°F、定着ロールセット温度)で定着できるからである。

上記のトナーと混合して現像剤組成物を調製することのできるキャリア粒子としては、キャリアコアがスチール、ニッケル、マグネタイト、

フェライト、鋼垂鉛フェライト、鉄、ポリマーおよびこれらの混合物等を包有する種々の公知の成分を使用する。また、米国特許出願第136,792号および第136,791号に開示されているような粉末コーティング法によって調製したキャリア粒子も有用であり、これら米国特許出願の記載はすべて参考として本明細書に引用する。さらに詳細には、これらのキャリア粒子は、低密度多孔質の磁性または磁力吸引力性金属コアキャリア粒子をコーティングキャリア粒子の重量基準で、例えば、約0.05~約3重量%のポリマー混合物とポリマー混合物のキャリアコアに対する機械的衝撃または静電吸引による付着が得られるまで混合し；キャリアコア粒子とポリマーの混合物を例えば約93.3℃~約287.8℃(約200°F~約550°F)の温度に約10~約60分間加熱してポリマーをキャリアコア粒子に融合せしめ；コーティングしたキャリア粒子を冷却し；しかる後、得られたキャリア粒子を所望の粒度へ分級することによって調製できる。

本発明の特定の実施態様においては、第1のドライポリマー成分と第2のドライポリマー成分との混合物を含むコーティングを有するコアからなるキャリア粒子が提供される。従って、このキャリア組成物はドライポリマーコーティング混合物を鉄とともに有する公知のコア材料を含み得る。その後、本発明の現像剤組成物は上記のキャリア粒子をポリオレフィン樹脂粒子を含む混合物と顔料粒子とを含むトナー組成物と混合することによって調製できる。

即ち、本発明の目的が達成される限り、多くの適当な固形コアキャリア材料を使用することができる。重要な特徴的なキャリア性質にはトナー粒子に正電荷を獲得せしめ得る性質、および静電複写像形成装置内の現像剤貯槽中で所望の流動特性を与える性質がある。また、キャリアコア特性に関して価値あるものは、例えば、磁性ブラシ現像法において磁性ブラシ形成を可能にする適当な磁力特性；およびキャリアコアが所望の機械的経時特性を有することである。好ましいキャ

リヤーコアには平均粒径約30～約200ミクロンを有するフェライト、スポンジ鉄またはスチール粒がある。

本発明のキャリアー粒子用に使用するポリマーコーティングの具体的な例は摩擦電気系列

(triboelectric series) において近似していないものである。使用するポリマー混合物の特定の例にはポリフッ素ビニリデンとポリエチレン、ポリメチルメタクリレートとコポリエチレン酢酸ビニル、コポリフッ化ビニリデンテトラフルオロエチレンとポリエチレン、ポリメチルメタクリレートとコポリエチレン酢酸ビニル、およびポリメチルメタクリレートとポリフッ化ビニリデンがある。ポリフッ化ビニリデン、FP-461として入手できるものを包含するフルオロカーボンポリマー、スチレン、メタクリレートおよびトリエトキシシランのターポリマー、ポリメタクリレートのような他のコーティング(米国特許第3,467,634号および第3,526,533号参照、これら米国特許の記載はすべて参考として本明細書に引用する)等も本

発明の目的が達成される限り使用できる。

さらに上記のポリマーコーティング混合物に関して、本明細書で使用する“近似”とは使用する各ポリマーの選択が摩擦電気系列におけるそれらポリマーの位置によって決まることを意味し、従って、例えば、第2ポリマーよりも有意に低い摩擦電気帯電値を有する第1ポリマーを使用できる。

キャリアーコーティング混合物中に存在する各ポリマーの割合は使用する特定の成分、コーティング量および所望する性質によって変化する。一般的には、使用するコーティングポリマー混合物は約10～約90重量%の第1ポリマーと約90～約10重量%の第2ポリマーを含有する。好ましいのは、約30～約60重量%の第1ポリマーと約70～約40重量%の第2ポリマーを含有するポリマー混合物を使用する。本発明の1つの実施態様においては、高摩擦帯電値、即ち、30マイクロクーロン/g以上を望む場合、約50重量%のカイナール(Kynar)301Fとして商業的に入手できるポリフッ化ビニリデンのような第1ポ

リマーと約50重量%のポリメチルアクリレートまたはポリメチルメタクリレートのような第2ポリマーを使用する。一方、低摩擦電気帯電値、例えば、約10マイクロクーロン/g以下を望む場合、約30重量%の第1ポリマーと約70重量%の第2ポリマーを使用する。

一般に、約1～約5重量部のトナー粒子を約10～約300重量部の上述のキャリアー粒子と混合して現像剤組成物の調製を行う。キャリアーコーティング量は使用する特定のコーティングを包含する多くの要因によって変化し得る。即ち、約0.1～約5重量%好ましくは約3重量%のコーティング量を使用できる。

また、本発明の範囲には、トナー樹脂粒子の混合物、キャリアー粒子、および顔料即ち着色剤としてのマゼンタ、シアンおよび/またはイエローまたはこれらの混合物とを含むカラートナー組成物も包含される。さらに詳細には、顔料として使用するマゼンタ物質の例には1,9-ジメチル置換キナクリドンおよびカラーインデックスに

CI 60720として掲載されているアントラキノン染料; CI ディスパーズド レッド15、カラーインデックスにCI 26050として掲載されているジアゾ染料; CI ソルベント レッド19等がある。顔料として使用できるシアン物質の例には銅テトラ-4(オクタデシル スルホンアミド)フタロシアニン; カラーインデックスにCI 74160として掲載されているX-銅フタロシアニン顔料; CI ピグメント ブルー; カラーインデックスにCI 69810として掲載されているアントラスレンブルー; およびスペシャル ブルーX-2137等があり、また、使用できるイエロー顔料の具体的な例にはジアリライド イエロー3, 3-ジクロロベンジジン アセトアセトアニリド、カラーインデックスにCI 12700として掲載されているモノアゾ顔料; CI ソルベント イエロー16、カラーインデックスにフロン イエローSE/GLNとして掲載されているニトロ フェニル アミン スルホンアミド; CI ディスパーズド イエロー33, 2, 5-ジメトキシ-4-スルホン アニ



リド フェニルアゾ-4'-クロロ-2,5-ジメトキシ アセトアセトアニリド; およびパーマネント イエロー FGL 等がある。これらの顔料は一般にトナー組成物中にトナー樹脂粒子の重量基準で約1~約15重量%の量で存在する。

本発明のトナーおよび現像剤組成物は無機および有機感光体像形成部材を包含する通常の感光体を含む電子写真像形成方法において使用できる。像形成部材の例はセレン、セレン合金、およびハロゲンのような添加剤即ちドバントを含有するセレンまたはセレン合金である。さらにまた、有機感光体も使用でき、その具体的例には移送層および光助起層を含む多層型感光性装置(米国特許第4,265,990号参照、該米国特許の記載はすべて参考として本明細書に引用する)および他の同様な多層型感光性装置がある。助起層の例には三方晶セレン、金属フクロシアニン、無金属フクロシアニンおよびバナジル フクロシアニンがある。電荷移送分子としては、上記'990号米国特許に開示されているアリアルアミンを使用できる。ま

た、光助起性顔料としては、スクアライン化合物:アゾ顔料、ペリレン、チアピリリウム物質等も使用できる。これらの多層型部材は通常負帯電させる、即ち、通常、正帯電トナーを現像に用いる。さらにまた、本発明の現像剤組成物は移動移送手段と移動帯電手段を用いかつ偏向可撓性多層型像形成部材を用いる電子写真像形成方法および装置(米国特許第4,394,429号および第4,368,970号参照、これら米国特許の記載はすべて参考として本明細書に引用する)において特に有用である。本発明の現像剤組成物によって得られた像は受け入れ可能な即ち実質的に背景付着物のない受け入れ可能な固形領域、優れたハーフトーンおよび所望の線解像力を有する。

一般に、トナー組成物の調製においては、半結晶質樹脂ポリマー粒子は最初市販の供給源から得た。さらに、これらのポリマーは、例えば、アイソクチック触媒系三塩化チタン(還元アルミニウム)/ジエチル アルミニウムクロライドによる1-オレフィン類のチーグラ-ナック重合を

包含する本明細書に記載するような方法でも調製できる。得られたアイソクチックポリマーは20~60%結晶性である。その後、半結晶質ポリマー、前述の樹脂混合物を調製するためのポリマー、顔料粒子および他の添加剤を、例えば、溶融押出によって混合する。得られるトナー粒子を分級し噴霧して好ましくは約10~約20ミクロンの平均容量直径を有するトナー粒子を得る。

スチレン-ブタジェン コポリマー、低溶解性ポリエステル(SPAR II)およびスチレン-n-ブチル メタクリレートのような通常のトナー材料と実施例1~3のポリオレフィンを混合したときには、トナーの定着範囲の増大および/またはトナーの最低定着温度の低下が得られる。最低定着温度とは定着ロールを永久定着像を形成するようにセットした温度を意味し、定着範囲とは使用できるトナー定着ロール温度が永久的像定着と溶融トナー像の紙から定着ロールへのオフセットとの間の範囲にあることを意味する。

## 実施例

### 実施例 1

#### ポリ- $\alpha$ -オレフィンの調製:

試剤: すべてのオレフィン類、ジエチルアルミニウム クロライド(トルエン中25重量%溶液)、およびトルエンは、アルドリッチ社; テキサスアルキルス社、シエル社およびケブロン社から入手して使用した。塩化チタン(III)、還元アルミニウムはアルファ社またはスタッファーケミカル社より入手した。実験室量のポリオレフィンを調製するのに用いた典型的な実験手順は後のポリ-1-ペンテンの調製において記載されている。

#### ポリ-1-オレフィン類の一般的調製および

#### 特性決定

半結晶質ポリオレフィン、そのコポリマーまたは他の'ポリオレフィンはすべて"U. Giannini, G. Bruckner, B. Pellino およびA. Cassatta, J. Polymer Sci. : Part C, (22), 157-175 (1968)" および"K. J. Clark, A. Turner Jones, およびD. J. H. Sandiford,

Chemistry and Industry, 2010-2012 (1962)" に記載された方法によって調製した、これら文献の記載はすべて参考として本明細に引用する。さらに詳細には、 $\alpha$ -オレフィン (10 g) をトルエン (40 ml) を含む適当な反応容器に装入した。これにジエチルアルミニウムクロライド (テキサスアルキルズ社またはアルドリッチ社より入手したトルエン中 1.8 モル溶液 9~20 ml) をアルゴンまたは窒素の不活性雰囲気下に加え、次いで、三塩化チタン、33%塩化アルミニウムの固溶体 (ステッファー社より供給された固溶体) を加えた。14~72 時間後、反応混合物をメタノールで注意深く冷却し、ウォーリング (Waring) ブレンダーを用いてメタノール、水次いでメタノールで多数回洗浄した。得られた白色粉末を一定重量まで真空乾燥させて 60~99% 理論量のポリ $\alpha$ -オレフィンを得た。得られたポリマーは示差走査熱量計 (DSC)、ソリッドステート CP/MAS  $^{13}\text{C}$  核磁気共鳴分光分析、溶液粘度測定、ゲル透明クロマトグラフィー (GPC)、

および熔融流動分析により特性決定した。また、調製した種々のポリオレフィンのいくつかは GPC 重量平均分子量約 51,000~約 1,500,000 および数平均分子量約 18,000~約 700,000 を有していた。重量平均対数平均分子量の比は 2~11 の範囲であった。また、得られた物質のいくつか、例えば、ポリデセン、ポリドデセン、ポリトリデセン、ポリペンタデセン、およびポリオクタデセンは二通りの分子量分布を有する。種々のポリオレフィンの DSC 融点はシャープであり鎖長に依存していた。

調製したポリオレフィンのいくつかの融点 (括弧内) はポリエチレン (130)、ポリプロピレン (180)、ポリブテン (120)、ポリペンテン (71)、ポリヘプテン (17)、ポリデセン (25)、ポリドデセン (25)、ポリトリデセン (35)、ポリテトラデセン (50)、ポリペンタデセン (67)、ポリヘキサデセン (68)、ポリオクタデセン (73)、およびポリエイコセン (80) であった。不満足な高融点ポリオレフ

インの例はポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリブテンである。調製したポリオレフィンのいくつかの DSC 結晶度は 20% (ポリテトラデセン)、25~35% (ポリペンテンおよびポリヘキサデセン)、40% (ポリオクタデセン)、および 50% (ポリエイコセン) であった。45% の結晶度はポリオクタデセンにおいて X 線法を用いて測定した。

種々の  $\alpha$ -オレフィンのコポリマーも調製し、その融点は最終組成に依存していた。具体的には、0.5 モル% および 1 モル% のオクテンと共反応させたペンテンは、それぞれ、54℃ と 62℃ の融点を有するコポリマーを与えた。5 モル% と 10 モル% のペンテンと共反応させたヘキサデセンは、それぞれ、52℃ と 54℃ の融点を有するコポリマーを与えた。5 モル%、10 モル% および 15 モル% のデセンと共反応させたヘキサデセンは、それぞれ、57℃、53℃ および 49℃ の融点を有するコポリマーを与えた。1 モル%、5 モル%、10 モル%、50 モル%、90 モル% および 99

モル% のヘキサデセンと共反応させたオクタデセンは、それぞれ、71℃、70℃、69℃、62℃、64℃ および 65℃ の融点を有するコポリマーを与えた。

各ポリオレフィンの熔融粘度は主として鎖長に依存する。一般的には、熔融ポリエイコセンとポリオクタデセンは熔融ポリペンテンよりも 1 桁小さい粘度である。約 24~約 30 の炭素鎖長を有する熔融ポリ $\alpha$ -オレフィンは熔融ポリペンテンよりも 2 桁程小さい粘度である。ポリペンテンの温度に対する複素粘度 (例えば、ボイズで 5,000 即ち  $5 \times 10^3$ ) は 80℃ での  $3 \times 10^4$  から 160℃ での  $5 \times 10^3$  に変化する。80℃ と 160℃ の同じ温度において、数種のポリオレフィンの複素粘度は次のとおりである: ポリドデセン、 $1 \times 10^4$  と  $8.5 \times 10^3$ ; ポリヘキサデセン、 $8 \times 10^3$  と  $6.5 \times 10^3$ ; ポリオクタデセン、 $3 \times 10^3$  と  $1.9 \times 10^3$ ; およびポリエイコセン、 $2 \times 10^3$  と  $1.5 \times 10^3$  (いずれも 10 ラジアン/秒でのボイズ)。これらの値はス

チレンブタジェン (91/10) で同じ条件下で測定した値、即ち、100℃で  $1.7 \times 10^3$  ポイズおよび160℃での  $6.5 \times 10^3$  ポイズに匹敵する。ポリオレフィン、恐らくその高分子量の結果として、高粘弾性であり、ポリオレフィンは通常のトナーポリマーと比較して本質的に平坦な流動学的プロフィールを一般に有する。トルエン中25℃でのいくつかのポリオレフィンの固有溶液粘度データは次のとおりであった：ポリペンテン-0.851、ポリドデセン-2.339、ポリヘキサデセン-2.654、およびポリオクタデセン-2.015。

#### ポリ-1-ペンテンの調製：

グローブバック中の窒素雰囲気下に、塩化チタン (Ⅲ) (1.8 g、9.2 ミリモル) をベークライト スクリューキャップとエラストマーライニングを有する125 ml 容量の堅固密封こはくびん (アルドリッチ社) 中でトルエン (40 ml) に加えた。次に、注入器を用いて、ジエチル アルミニウム クロライド (500 ml のトルエン中

14.4 g) を加え、次いで、1-ペンテン (9.5 g、0.135 モル) を急いで添加した。びんを密封し必要に応じて振蕩させながら25℃で15時間放置した。反応混合物をオープン中で40～45℃で5時間加熱した。25℃に冷却後、混合物をメタノールで処理して反応を冷却した。濃塩酸 (10 ml) を含有するメタノール (100 ml) を加え、得られた混合物をブレンダー中で攪拌した。追加のメタノール (200 ml) を加え、攪拌を繰返した。メタノールからデカンティーションした高分子トップ層をブレンダー内で洗浄水が透明になるまで水洗した。次に、得られたポリ-1-ペンテンポリマーをメタノールで洗浄し、濾過により単離し、オープン中で40℃で乾燥させた。収量は7.27 g (76.5%) 白色高分子物質であり、この物質は温トルエン中に溶解し71℃のDSC融点を有していた。ポイズでの溶解粘度は、10ラジアン/秒で操作したレオメトリックス ダイナミック ビスコメーターにより、80℃の  $2 \times 10^4$  ポイズから160℃での  $4 \times 10^3$  ポイ

ズに漸次低下した。これは、100℃での  $10^3$  ポイズから160℃での  $4 \times 10^3$  ポイズに急低下する溶解粘度を有する通常のトナーポリマースチレン ブタジェン (91% スチレン、9% ブタジェン) に匹敵する。ポリ-1-ペンテン生成物のGPC分子量はトルエン中で測定し  $M_w/M_n$  比は  $1.66 \cdot 10^3 / 2 \cdot 10^4$  であった。また、ポリマーペンテン生成物の溶液固有粘度はトルエン中25℃で0.851であった。

#### 実施例 2

##### ポリ-1-ペンテンのバルク調製：

グローブバック中のアルゴン雰囲気下に、トルエン (1,600 ml)、1-ペンテン (500 g)、ジエチル アルミニウム クロライド (800 ml)、追加のトルエン (500 ml) および塩化チタン (Ⅲ) (92.5 g) を1ガロン広口高密度ポリエチレン容器中に加え、次いで、スクリューキャップで密封した。得られた混合物を内容物が温まる (45℃) まで振蕩した。密封容器を周期的に振蕩させながら発熱が鎮静するまで45分間氷浴中

に置いた。内容物を周期的に振蕩させながら35℃に温め、反応を25℃で16時間進行せしめた。混合物は分割的に氷浴中に置いた4ℓビーカーに加え、メタノールを攪拌しながら注意深く加えた。ビーカー内容物が緑色を呈したとき、生成物をブレンダー中のメタノールに加えポリマーを沈殿させた。沈殿ポリマーを集め、ブレンダー中でメタノールで洗浄し、濾過し、水洗し、さらにメタノールで洗浄した。所望のポリマーペンテン生成物を濾過して単離し、エアオープン中で60℃で少なくとも24時間乾燥させた。白色粉末として得られ71℃の融点を有するポリ-1-ペンテンの収率は89.4%であった。同じ手順に従ってポリ-1-ヘキサデセンとポリ-1-オクタデセンを調製した。ヘキサデセン (550 g) においては、51.1 g の  $TiCl_3$ 、536 ml の  $AlEt_3 \cdot C_2$  および2.2ℓのトルエンを用いて上記手順を繰返した。オクタデセン (500 g) においては、45.5 g の  $TiCl_3$ 、477 ml の  $AlEt_3 \cdot C_2$  および2ℓのトルエンを用いた。

## 実施例 3

ポリ-1-エイコセンのバルク調製:

アルゴン入口、水冷コンデンサーおよび機械的攪拌器を備えた3ℓの3口丸底フラスコに、溶融1-エイコセン(200g)、トルエン(800ml)、およびジエチルアルミニウムクロライド(トルエン中25%溶液476.61g)を加えた。これに、アルゴン吹き込みによる標準圧下に粉末ロートをを用いてトルエン(100ml)中に懸濁させた塩化チタン(Ⅲ)(40.2g)を急いで加えた。得られた混合物をアルゴン下に25℃で16時間攪拌せしめた。次いで混合物を氷浴で冷却し、メタノールを滴下しながら加えて反応を冷却した。得られたゲルを濃塩酸(200ml)を含有するメタノール(2ℓ)と混合した。その後、充分なメタノールを加えてポリ-1-エイコセンポリマーを沈澱させ、このポリマーを濾過により集め、ブレンダー中で洗浄水が透明になるまで水洗した。次に、ポリマーをメタノールと混合し、濾過により単離し、オープン中で40℃で乾燥させた。収

シ感光体のカスケード現像法によって得た。5〜10秒の露光および負バイアスを用いて現像し正トナー像を感光体から紙に転写した。定着性評価はシリコンオイルをペーパータオルで適用するシリコンホットロール定着機で行った。定着機セット温度はオメガ高温計を用いて測定し、定着ロール速度はおよそ76.2cm/秒(3インチ/秒)であった。

## 実施例 5

スチレン ブタジェン(87/13)55.5重量%と実施例2で得たポリペンテン25重量%または50重量%を含有する混合物74重量%；16重量%のマビコブラックマグネタイト；および10重量%のレーガル330カーボンブラックを熔融混合し次いで機械的に摩砕することによって磁性トナー組成物を調製した。その後、トナー組成物を噴霧し分級して平均容量直径約8ミクロンを有するトナー粒子を得た。同様なトナー組成物を調製したが、このトナー組成物は22.5重量%のポリペンテン、67.5重量%の上記スチレン

混合物は融点80℃を有する微細な白色繊維状粉末ポリ-1-エイコセン194g(97.2%)であった。

## 実施例 4

トナーの調製—一般的調製:

樹脂混合物を得るための各ポリマーの物理的混合物を16重量%のマグネタイトマビコブラックおよび10重量%のレーガル330カーボンブラックと共に実験室混合用押出機(カスタムサイエンティフィック インスチテュート社、モデルCS-194FA-056)を用いて熔融押出をした。ポリマーはトロスト ゲムトリサーチ モデル ジェット ミル(ガーロック社)により噴霧した。得られたトナーの平均粒径は8ミクロンであった。次に、噴霧処理粉末(2g)を等重量比のエロジルR972とTP-302(ホドガヤ化学より入手できる第4級アンモニウム塩)または他の前述したような帯電添加剤とからなる外部帯電調節剤(0.12)で処理した。

現像した潜像を、“負”ターゲットおよびセレン

ブタジェン、および10重量%のレーガル330カーボンブラックを含有していた。これらのトナーはセレン感光体とシリコン定着ロールを有する静電複写像形成試験装置において162.8℃(325°F)で定着した。さらに、定着ロールから現像へのトナーオフセットは1,000回の像形成サイクルにおいて生じなかった。

上記スチレンブタジェンコポリマートナーへの25および50重量%の添加は定着機セット温度の165.6℃(330°F)から162.8℃(325°F)へのわずかな低下を与えた。バインダー樹脂に対して熔融ポリペンテンによって生じた粘弾性の向上および潜在的結晶化熱が受け入れ可能な定着特性を与えている、即ち、最終像は耐摩耗性で耐消失性であり、さらにまた、トナー像の定着ロールへのオフセットもなく指こすりによるスミアリング(汚染)に対しても抵抗性である。

上記のトナーは像形成装置でのシリコンオイルを回避する静電複写像形成法において使用でき

るものと考えられている。

#### 実施例 6

##### ポリヘキサデセン (12重量%) とスチレン ブ タジエンを含むトナー混合物 (89.5重量%)

ポリヘキサデセン12重量%、スチレンブタジエン(89/11)62重量%、10重量%のレーガル330カーボンブラック、および1.5重量%のジステアリルジメチルアンモニウムメチルサルフェートを130~150℃で溶融押出した。次いで、押出物をフィズ(Fitz)ミルを用いて粉碎し噴霧した。分級したトナーをエーロジルR972、0.5重量%およびステアリン酸亜鉛1.0重量%で処理して、受け入れ可能な流動角(30°)、およびキャリアーコア(このキャリアーコアは60重量%のポリフッ化ビニリデンと40重量%のポリメチルメタクリレートとを含有するポリマー混合物のコーティング0.6重量%を表面に有するスチールを含む)に対する摩擦電気帯電値とを得た。このトナーの摩擦電気帯電値は約2%のトナー濃度で+15マイクロクロン/

gであり、4%のトナー濃度(100重量部のキャリアー当り4重量部のトナー)で+30マイクロクロン/gであった。

負帯電させた多層型光導電性像形成部材を有するゼロックス コーポレーション1075像形成装置中で、像を上記で調製したトナーで現像し、定着させて、157.8℃(316°F)で定着した多様なバイル高を有する固形領域を得た。また、アルミニウム支持基体、三方晶セレンの光動起層、および55重量%のポリカーボネート マクロロン中に分散させた45重量%のアリールアミンN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンの、電荷移送層とを含む負帯電多層型像形成部材を有する静電複写像形成試験装置(米国特許第4265990号参照、この内容は参考例としてすべて本明細書中に引用する)中でも像を形成し次いで上記で調製したトナーで現像して、約25,000回の像形成サイクルを越える延長された数回の像形成サイクルに亘って背景付着物のない

優れた品質と高解像力を有する像を得た。

#### 実施例 7

##### ポリヘキサデセン (21重量%) とスチレン ブ タジエンを含むトナー混合物 (84重量%)

スチレンブタジエン(87/13)63重量%、ポリヘキサデセン21重量%、10重量%のレーガル330カーボンブラック、ポリプロピレン660Pワックス5重量%、およびジステアリルジメチルアンモニウムサルフェート1重量%の混合物(84重量%)を130~150℃で一緒に押出し、フィズミルを用いて粉碎し、噴霧した。分級したトナーを表面添加剤としての0.1重量%のエーロジルR972および0.4重量%のステアリン酸亜鉛で30°の流動角が実施例6のキャリアーに対して得られるまで処理した。このトナーの3%T.C.(トナー濃度)での摩擦電気帯電値は15秒の明確な混合時間において18.4μc/gであった。このトナーは148.9℃(300°F)での定着値を有していた。

各半結晶質ポリオレフィン(実施例1のポリベ

ンテン、実施例2のポリヘキサデセン、実施例2のポリオクタデカン、および実施例3のポリエイコセン)、25重量%および75重量%のスチレンn-ブチルメタクリレート(この樹脂混合物は70重量%の量で存在する)を10重量%のブラックパールズまたは10重量%のレーガル330カーボンブラックと混合し、カーボンブラックはトルエンまたは塩化メチレン中10重量%固形分で40~60℃で加熱することにより溶解させた。次に得られたスラリーを冷却し、その間、ポリマーをウォーリングブレンダー、大カデー(Kady)ミル、およびボールミルまたはスチール球を備えたアトライターを用いて激しく攪拌した。その後、得られた各スラリー化粒子をメタノールに加え、濾過により単離し、次いで真空乾燥させた。サブミクロン0.5ミクロン~約20ミクロンの平均直径の極めて小さいトナー粒子が2つの調製トナーにおいて得られた。分級後、平均直径約10ミクロンを有するトナー組成物を得た。これらの粒子は、その後、アルカノックス(Alkanox)

石ケンの存在する乾燥トナー粒子の水性懸濁液の激しい攪拌での温和な加熱次いで氷水による急冷により熱回転楕円面状化した。各トナー粒子は、それぞれにおいて、濾過によって単離し真空乾燥させた。

#### 実施例 8

本発明のトナーおよび現像剤組成物を実施例6の手順を繰返すことによって調製したが、キャリア粒子として、40重量%のカイナール301Fおよび60重量%のポリメチルメタクリレートの乾燥混合物0.7重量%のコーティングを表面に有するスチールコアを用い、このキャリア粒子は米国特許出願第793,042号に記載されたようにして調製した（該米国特許出願の記載はすべて参考として本明細書に引用する）。各成分は60分間27.5RPMで回転中のマンソンMX-1マイクロナイザー中で混合した。その後、得られたキャリア粒子を回転チューブ炉中に計量し、粒子を210℃（410°F）で110g/分の速度に維持した。摩擦電気消散測定後のまた公知の

ファラディケージ装置で測定したときのトナーは+15マイクロクーロン/gの正摩擦電気帯電値を有していた。

#### 実施例 9

磁性トナー組成物を実施例6の手順を繰返すことによって調製したが、76.5%の樹脂混合物、4%のカーボンブラック、19%のマグネタイト、および0.5%のジステアリルジメチルアンモニウムメチルサルフェートを用いた。続いて、このトナーを実施例8のキャリア粒子と混合したが、キャリア粒子のコーティング混合物は35重量%のカイナール301Fと65重量%のポリメチルメタクリレートを含んでいた。このトナーは20マイクロクーロン/gの正摩擦電気と0.0021br<sup>-1</sup>の摩擦電気低下速度を有していた。

#### 第1頁の続き

⑤Int.Cl. <sup>3</sup>		識別記号	庁内整理番号
// C 08 L	23/02	LCH A	7107-4 J
		LCT B	7107-4 J
	25/04	LDS	7445-4 J
	67/02	LPA	8933-4 J

⑦発明者 スレッツシュ ケイ ア アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14580 ウェブスター  
ウジャ ゲートストーン サークル 1192